

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 07 C 89-00

C 07 C 93-04

13

1
4
1

DT 2136884 C3

Patentschrift 21 36 884

①

②

③

④

⑤

⑥

Aktenzeichen: P 21 36 884.3-42

Anmeldetag: 23. 7. 71

Offenlegungstag: 1. 2. 73

Bekanntmachungstag: 5. 6. 75

Ausgabetag: 22. 1. 76

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

⑦

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑧

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-propylaminen

⑨

Patentiert für:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑩

Erfinder:

Decker, Martin, Dr., 6700 Ludwigshafen; Hoffmann, Herwig, Dr.,
6710 Frankenthal; Merkel, Karl, Dr., 6700 Ludwigshafen;
Toussaint, Herbert, Dr., 6710 Frankenthal; Voges, Dieter, Dr.,
6800 Mannheim

⑪

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

Chemical Abstracts, 71, 3935 K

Comptes rendus, 264, 1967, S. 1496

Liebigs Ann. Chem., 660, 1062, S. 1 u. f.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-propylaminen durch Umsetzung von alkoholische Gruppen aufweisenden Verbindungen mit Acrylnitril in Gegenwart einer Base als Katalysator zum Alkoxy-nitril, anschließende Neutralisation der Base durch Säurezusatz und katalytische Hydrierung des Alkoxy-nitrils zum Alkoxy-propylamin, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Alkoxy-nitril vor der Hydrierung 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Phosphorsäure, bezogen auf das Gewicht des Nitrils bzw. seiner Lösung, zusetzt.

Es ist bekannt, daß man ein- oder mehrwertige Alkoxy-propylamine dadurch erhalten kann, daß man zunächst an Acrylnitril einen ein- oder mehrwertigen Alkohol in Gegenwart eines basischen Katalysators anlagert und das entstandene Alkoxy-propionitril anschließend katalytisch hydriert. Eine Übersicht über die bekannten Verfahren findet sich beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 11/1.

Aminopropyläther mehrwertige Alkohole sind als Vorprodukte für die Bildung von Kunststoffen, wie z. B. Polyurethanen, Polyamiden und Epoxidharzen von erheblicher technischer Bedeutung.

Es ist schon bekannt, daß man bestimmte Alkoxy-propionitrile, die als Zwischenprodukte bei der in Rede stehenden Reaktion auftreten und die man auch gewinnen kann, am besten in Gegenwart einer Säure destilliert. Dieser Hinweis ist z. B. der deutschen Patentschrift 1244 150 zu entnehmen. Es galt jedoch bisher immer als unerlässlich, Alkoxy-propionitrile, die der Hydrierung unterworfen werden sollten, von dem in ihnen enthaltenden basischen Katalysator durch Neutralisation und gegebenenfalls Abtrennen des gebildeten Salzes zu befreien und die Hydrierung in einem im wesentlichen salzfreien und neutralen Medium durchzuführen.

Überträgt man diese Verfahrensweise in den technischen Maßstab, so erreicht man jedoch im allgemeinen nur eine Ausbeute von maximal etwa 80% der möglichen Ausbeute an Alkoxy-propylamin, bezogen auf das eingesetzte alkoholische Vorprodukt. Die Reinheit des so erhaltenen Alkoxy-propylamins beträgt auch nach Destillation im allgemeinen nur etwa 97%. Für viele Verwendungszwecke, insbesondere für die Kunststoffherstellung, ist diese geringe Reinheit und auch die geringe Ausbeute, die man nach den Erfahrungen vor allem dem Verlaufe der Hydrierreaktion zuschreiben hat, wirtschaftlich und technisch unzureichend.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß man die Ausbeute an Alkoxy-propylaminen auf über 95% der berechneten Menge und die Reinheit des gewünschten Produkts auf über 99% steigern kann, wenn man die Stufe der katalytischen Hydrierung des Nitrils zum Alkoxy-propylamin in Gegenwart von Phosphorsäure durchführt.

Erfindungsgegenstand ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-propylaminen durch Umsetzung von alkoholischen Gruppen aufweisenden

Verbindungen mit Acrylnitril in Gegenwart einer Base als Katalysator, Neutralisation der Base nach der Bildung des Alkoxy-nitrils durch Säurezusatz und katalytische Hydrierung des Nitrils zum Alkoxy-propylamin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem zu hydrierenden Alkoxy-nitril 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Phosphorsäure, bezogen auf das Gewicht des Nitrils bzw. seiner Lösung, in freier Form zusetzt.

Ein bevorzugter Hydrierkatalysator ist ein Katalysator auf der Grundlage von Kobalt, z. B. Raney-Kobalt. Raney-Katalysatoren werden im allgemeinen für diskontinuierliche Hydrierungen verwendet, während man für kontinuierliche Verfahrensweisen bevorzugt Festbett-Katalysatoren, d. h. zum Beispiel Vollkontakte oder Trägerkontakte auf der Grundlage von Kobalt verwendet. Es ist im übrigen auch schon bekannt und für das vorliegende Verfahren durchaus von Vorteil, solche Kobalt-(träger-)Katalysatoren zu wählen, die durch den Zusatz von Natrium, Kalium oder Calcium, ferner Silber, Mangan, Chrom, Eisen, Kupfer, Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Wolfram oder Rhenium, weiterhin Phosphorsäure, Polyphosphorsäure oder Borsäure modifiziert sind. Die — bekannte — Modifizierung des Katalysators mit Phosphorsäure ist jedoch mit dem erfindungsgemäßen Zusatz nicht zu verwechseln, da im Falle eines mit Phosphorsäure modifizierten Katalysators keine freie Phosphorsäure vorliegt, diese vielmehr im Träger chemisch gebunden ist.

Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Verfahrensstufe der Hydrierung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, z. B. bei 50 bis 150° C, insbesondere 60 bis 90° C durchführbar ist. Dabei wird zweckmäßig ein Wasserstoffdruck von z. B. 100 bis 300 atm eingehalten.

Zu dem erfindungsgemäßen Verfahren ist noch im einzelnen zu sagen:

Das Verfahren bezieht sich auf die Anlagerung von z. B. einwertigen Alkoholen wie Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Octanol oder zweibis dreiwertigen Alkoholen wie etwa 2,5-Hexandiol, Äthylenglykol, Triglykol, Xylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder auch Alkoholen, die Chlor-, Nitro-, Nitril- oder Carboxylgruppen enthalten können, an Acrylnitril. Demgemäß werden Verbindungen erhalten, die der allgemeinen Formel



entsprechen, wobei n die ganzzahligen Werte 1 bis 3 annehmen kann und R einen ein- bis dreiwertigen Rest mit 1 bis zum Beispiel 15 C-Atomen, insbesondere einen Alkylrest mit 1 bis 8 oder einen Alkylenrest mit 2 bis 12 C-Atomen bedeutet.

Besonders bevorzugt ist die Anwendung des Verfahrens auf die Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome in gerader Kette aufweisen, wie z. B. Hexandiol-(1,6) mit Acrylnitril im Molverhältnis 1:2, wobei jede alkoholische Gruppe reagiert und ein Bis-aminopropyläther des zweiwertigen Alkohols gebildet wird.

Für die Anlagerung von Acrylnitril an Alkohole eignen sich basische Katalysatoren wie Natriumcarbonat, Calciumhydroxid, Natriumalkoholate oder quartäre organische Ammoniumbasen, vor allem Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Umsetzung von Acrylnitril mit der alkoholischen Gruppen aufweisenden Verbindung geht in der Regel

bei 40 bis 110° C mit befriedigender Geschwindigkeit vor sich. Vorteilhaft ist es, eine Temperatur von 25 bis 65° C einzuhalten und ein Verhältnis von alkoholischen Hydroxylgruppen zu Acrylnitril zwischen 1:0,95 und 1:1,2, d. h. etwa äquivalente Verhältnisse einzuhalten. Nach der Additionsreaktion wird der Katalysator mit einer Säure neutralisiert. Es eignen sich hierfür z. B. Ameisen-, Essig-, Malein-, Phosphor-, Schwefel-, Salzsäure und insbesondere Phosphorsäure. Die Neutralisation ist im allgemeinen beendet, wenn eine mit dem Rohnitril gesättigte wäßrige Lösung einen pH-Wert von etwa 7 aufweist. In vielen Fällen läßt sich dabei das von der Neutralisation herabfallende Salz in festem Zustand aus dem entstandenen Nitril abtrennen. Dies kann durch Filtrieren oder Abschleudern des Rohnitrils geschehen. Da das Verfahren der Erfindung, soweit es sich um die Anlage- und Betriebsweise in Houben—Weyl, loc. cit., bezieht, nicht verschieden ist, wird auf spezielle Ausführungsweisen, insbesondere kontinuierliche oder diskontinuierliche Durchführung des Verfahrens, nicht weiter eingegangen.

Erfindungsgemäß werden nunmehr dem rohen Acrylpropionitril 0,1 bis 10%, insbesondere 0,2 bis 1,0% freie Phosphorsäure, bezogen auf das Gewicht des Nitrils bzw. seiner Lösung, zugesetzt. Diese Maßnahme ist für den Verfahrenserfolg entscheidend.

Hydriert man in Gegenwart von geringen Mengen Phosphorsäure — wie gesagt besonders vorteilhaft in Gegenwart eines Kobalt-Katalysators — so erhält man das gewünschte Alkoxy-propylamin in außerordentlich hoher Ausbeute und hoher Reinheit; auch die Lebensdauer des Katalysators, z. B. wenn es sich um einen Festbett-Katalysator im kontinuierlichen Verfahren handelt, wird verlängert, die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert und ein praktisch farbloses Produkt erhalten.

Es versteht sich von selbst, daß man dem rohen Nitril vor der Hydrierung unter den Reaktionsbedingungen indifferente Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel zusetzen kann, wie z. B. 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, Diäthyläther, Polyglykoläther, Methanol, Äthanol, n-Butanol oder Isobutanol. Der Verfahrenserfolg hängt jedoch nicht von diesen Zusätzen ab, vielmehr kann man in vielen Fällen auch ohne Lösungsmittel arbeiten.

In manchen Fällen ist es zweckmäßig, dem zu hydrierenden Gemisch neben dem erfindungsgemäßen Phosphorsäurezusatz eine geringere oder größere Menge Ammoniak, z. B. 10 bis 500 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gemisch, beizugeben; diese Maßnahme ist überraschenderweise auf die vorteilhafte Wirkung der Phosphorsäure ohne Einfluß, was zeigt, daß die Wirkung der Phosphorsäure nicht darin gesehen werden kann, daß hierdurch die Hydrierung in den sauren pH-Bereich verlagert wird.

Die in den folgenden Beispielen eingesetzten Mengen in Teilen beziehen sich, wenn nicht anders ver-

merkt, auf das Gewicht. Raumteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie Liter zu Kilogramm.

Beispiel

- 5 In einem diskontinuierlichen Verfahren stellt man 1,4-Butan-diol-bis-(2-cyanoäthyl)-äther her. Zu diesem Zweck werden in einem Rührbehälter aus nicht rostendem Stahl mit Kühlsystem 1800 Teile 1,4-Butandiol, 5 Teile Hydrochinon und 40 Teile einer wäßrigen 50prozentigen Natronlauge gerührt. Aus einem Vorratsbehälter läßt man im Verlauf von 3 Stunden 2150 Teile Acrylnitril zulaufen und hält die Temperatur des flüssigen Reaktionsgemisches auf 55 bis 60° C. Nachdem alles Acrylnitril zugelaufen ist, hält man noch eine Stunde bei 60° C. Man neutralisiert 10 das Alkali mit 45 Teilen reiner Phosphorsäure und trennt das in kristalliner Form ausfallende Natriumphosphat in einer auf 40° C gehaltenen Schleuder ab. Das rohe Nitril hat einen Erstarrungspunkt von 20 36° C. Es wird nunmehr mit 20 Teilen Phosphorsäure angesäuert.

- Die Hydrierung der Bis-cyanoäthylverbindung zur Bis-amino-propylverbindung geschieht nach der Rieselmethode in einem senkrecht stehenden, zylinderförmigen Hochdruckhydrierreaktor, der ein Fassungsvermögen von 1500 Volumteilen aufweist und mit einem Kobaltvorkontakt in Strängen von 3 bis 4 mm Durchmesser gefüllt ist. Auf den Kopfteil des 30 Reaktors werden stündlich 3944 Teile rohes, Phosphorsäure enthaltendes Nitril und 10000 Teile flüssiges Ammoniak gepumpt; durch eine eigene Leitung wird Wasserstoff in einer solchen Menge zugeführt, daß im Reaktor ein Gesamtdruck von 250 atm bei einer Temperatur von 60 bis 90° C aufrechterhalten 35 wird.

- Am Reaktorboden wird über einen Druckabscheider kontinuierlich das flüssige, homogene Reaktionsgemisch abgezogen und durch mehrstufige Destillation gereinigt. Dabei wird in der ersten Destillierstufe 40 Ammoniak abgetrennt und dem Hydrierreaktor wieder zugeführt, in der zweiten Destillierstufe wird die gewünschte Aminopropylverbindung gereinigt und schließlich gewonnen.

- Man erhält 3984 Teile des Amins pro Stunde, was 45 einer Ausbeute von 98% entspricht. Das Produkt weist eine Reinheit von 99,2% auf.

Vergleichsversuch

- Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß das Ansäuern des Rohnitrils mit Phosphorsäure unterbleibt. 50

Bei der Destillation des Rohamins werden stündlich gewonnen:

Vorlauf: 615 Teile einer Verbindung der Formel

- 55 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$.

Hauptlauf: 3178 Teile, d. h. 78% der Theorie der Bis-Amino-propylverbindung; die Reinheit des Amins beträgt 96,8%.